

T S4/7/ALL FROM 351

4/7/1 (Item 1 from file: 351)

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011857261

WPI Acc No: 1998-274171/199825

Propylene resin composition with excellent physical property balance - comprises propylene-ethylene copolymer, talc, ethylene-1-octene copolymer, and has good injection moulding processability and paintability

Patent Assignee: JAPAN POLYCHEM CORP (NPPP); NIPPON POLYCHEM KK (NPPP)

Inventor: HAMAURA M; SABAJIMA Y; SHIMOUSE M; YAMAJI A; SOBAJIMA Y

Number of Countries: 027 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 844281	A1	19980527	EP 97309200	A	19971114	199825 B
JP 10152597	A	19980609	JP 96314709	A	19961126	199833
KR 98042775	A	19980817	KR 9763095	A	19971126	199938 N
US 6015857	A	20000118	US 97968345	A	19971112	200011
EP 844281	B1	20020227	EP 97309200	A	19971114	200215
DE 69710681	E	20020404	DE 610681	A	19971114	200230
			EP 97309200	A	19971114	
JP 3347958	B2	20021120	JP 96314709	A	19961126	200282

Priority Applications (No Type Date): JP 96314709 A 19961126; KR 9763095 A 19971126

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 844281	A1	E	13	C08L-053/00	
Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 10152597	A		9	C08L-053/00	
KR 98042775	A			C08L-023/12	
US 6015857	A			C08L-053/00	
EP 844281	B1	E		C08L-053/00	
Designated States (Regional): DE ES FR GB IT NL					
DE 69710681	E			C08L-053/00	Based on patent EP 844281
JP 3347958	B2		10	C08L-053/00	Previous Publ. patent JP 10152597

Abstract (Basic): EP 844281 A

A propylene resin composition comprises (a) 100 parts weight (pts. wt.) of a propylene-ethylene block copolymer comprising 85-95 wt.% of a crystalline polypropylene homopolymer portion (unit A) and 5-15 wt.% of an ethylene-propylene random copolymer portion (unit B) having an ethylene content of 30-60 wt.%, the melt flow rate of the total component (a) being 50-500g/100 min; (b) 10-60 pts. wt. talc having an average particle diameter of 1.5-10 μ m and an average aspect ratio of 4 or more; and (c) 10-60 pts. wt. of an ethylene-1-octene copolymer comprising 20-50 wt.% of 1-octene units and having a density of 0.86-0.89 g/cm³ and a tensile strength at break of 10 MPa or more.

USE - The propylene resin composition is suitable for a variety of industrial parts such as those of automobiles or of domestic electrical appliances.

ADVANTAGE - The propylene resin composition has excellent physical property balance (high heat resistance and impact strength at low temperature), injection moulding processability (excellent fluidity, ease of handling of mould, good appearance of moulded product) and paintability. It requires no degreasing treatment with trichloroethane.

Dwg.0/0

Derwent Class: A17; A95; E12

International Patent Class (Main): C08L-023/12; C08L-053/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/34; C08K-005/20;

C08K-009/04; C08L-023/00; C08L-023-08; C08L-023-20; C08L-053/00

?

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶

C08L 23/12

(11) 공개번호 특1998-042775

(43) 공개일자 1998년08월17일

(21) 출원번호 특1997-063095

(22) 출원일자 1997년11월26일

(71) 출원인 저팬폴리캠코포레이션 마키노아라타

일본 도쿄도 치요다구 유라쿠초 1-10-1

(72) 발명자 소바지마요시히로

일본 미에켄 요카이치시 토호초 1 요카이치 테크니컬 센터 저팬 폴리
캠코포레이션 내

시마우스마사시

일본 미에켄 요카이치시 토호초 1 요카이치 테크니컬 센터 저팬 폴리
캠코포레이션 내

하마우라마사히드

일본 미에켄 요카이치시 토호초 1 요카이치 테크니컬 센터 저팬 폴리
캠코포레이션 내

야마지아키라

일본 미에켄 요카이치시 토호초 1 요카이치 테크니컬 센터 저팬 폴리
캠코포레이션 내

(74) 대리인

김윤배, 이범일

심사청구 : 있음

(54) 프로필렌 수지 조성물

요약

본 발명에 따라 우수한 물리적 성질 균형(내열성과 저온에서의 충격 강도), 및 우수한 사출성형 가공성 및 우수한 채색성이 제공되며, 이러한 프로필렌 수지 조성물은, 결정질 폴리프로필렌 단독중합체 부분(단위 A) 85 내지 95 중량%, 30 내지 60 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 무질서 공중합체 부분(단위 B) 5 내지 15 중량%로 이루어진 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체인 성분(a) 100 중량부(총 성분(a)의 용융 유속은 50 내지 500g/10분 이다);

평균 입경이 1.5 내지 10 μ m이고 평균 중형비가 4이상인 활석인 성분(b) 10 내지 60 중량부; 및

20 내지 50 중량% 1-옥텐을 함유하는 에틸렌-1-옥텐 공중합체이며, 밀도가 0.86 내지 0.89g/cm³이고 파열에서 인장강도가 10MPa 이상인 성분(c) 10 내지 60 중량부로 이뤄져 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 우수한 물리적 성질 균형(높은 내열성과 저온에서의 충격 강도), 사출성형 가공성, 및 채색성이 있는 신규한 프로필렌 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 자동차의 부품과 같은 다양한 산업적 부품의 재료로 적합한 프로필렌 수지 조성물에 관한 것이다.

활석과 고무 등의 성분으로 보강된 복합 프로필렌 수지 조성물은, 성형성, 기계적 강도, 채색성 및 적합 성 등의 이들의 우수한 성질을 최대한 활용하여 지금까지 범퍼, 기계 패널, 팬 덮개, 또는 장갑 상자 등의 자동차 부품 또는 텔레비전, VTR 또는 세척기 등의 가정용 전기 기구의 부품으로 광범위하게 사용되어 왔다.

최근, 벽의 두께가 더 얇거나 좀 더 복잡한 디자인의 몰드 부품의 형성 등의 요구되는 작업 수준은 상기 언급된 기구들의 더 높은 편리성과 급속하게 더 깊게 연관되고 이들 제품의 경향은 크기가 더 커지는 것이다. 요구되는 작업의 이러한 경향이 더 커지면서, 폴리프로필렌, 고무 성분 및 활석으로 이루어진 복합 프로필렌 수지 조성물에 대한 다양한 의견이 제안되어, 고무 성분으로서 에틸렌-프로필렌 공중합체의 처리성이 향상되고, 또는 활석 입자가 훨씬 미세하게 제조되었다.

그러나, 훨씬 높은 수준으로 작업을 향상시키는 데에 별로 효과적이지 못한 용액이 제안되었고, 대개 실시되는 트리클로로에탄으로 탈지 처리하지 않고 우수한 채색성을 유지하면서, 예를 들면, 높은 물리적 성질 균형(높은 내열성과 저온에서의 충격강도)과 좀더 우수한 사출 성형 가공성(특히, 우수한 유동성과 몰드 처리 능력 및 흐름 표시(flow mark)를 거의 발생시키지 않는 몰드 제품의 좋은 외관)을 모두 만족시키는 작업을 제시하는데 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 트리클로로에탄으로 탈지 처리하지 않고 우수한 채색성을 유지하면서, 높은 물리적 성질 균형(높은 내열성과 저온에서의 충격강도)과 좀더 우수한 사출 성형 가공성(특히, 우수한 유동성과 몰드 처리 능력 및 흐름 표시를 거의 발생시키지 않는 몰드 제품의 좋은 외관)이 있는 프로필렌 수지 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 특정한 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체를 특정한 활석과 특정한 에틸렌-1-옥텐 공중합체 및 임의로 특정한 지방질 아미드 또는 이들의 유도체를 특정한 비율로 혼합하여 제조되는 프로필렌 수지 조성물은 트리클로로에탄으로 탈지 처리할 필요가 없고, 높은 수준의 채색성, 높은 물리적 성질 균형(높은 내열성과 저온에서의 충격강도)과 좀더 우수한 사출 성형 가공성(특히, 우수한 유동성과 몰드 처리 능력 및 흐름 표시를 거의 발생시키지 않는 몰드 제품의 좋은 외관)을 갖는 것을 발견하였다. 본 발명은 이 발견을 기초로 하여 수행되었다.

따라서, 본 발명에 따른 프로필렌 수지 조성물은,

단위 A로서 결정질 폴리프로필렌 단독중합체 부분 85 내지 95 중량%, 30 내지 60 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 단위 B로서 에틸렌-프로필렌 무질서 공중합체 부분 5 내지 15 중량%로 이루어진 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체인 성분(a) 100 중량부(총 성분(a)의 용융 유속은 50 내지 500g/10분 이다);

평균 입경이 1.5 내지 10 μ m이고, 평균 중형비가 4이상인 활석인 성분(b) 10 내지 60 중량부; 및

20 내지 50 중량% 1-옥텐을 함유하는 에틸렌-1-옥텐 공중합체이며, 밀도가 0.86 내지 0.89g/cm³이고, 파열에서 인장강도가 10MPa 이상인 성분 (c) 10 내지 60 중량부로 이루어져 있다.

발명의 구성 및 작용

[I] 프로필렌 수지 조성물

(1) 성분

(A) 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체[성분(a)]

(a) 구조

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에서 사용되는 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체, 성분(a)는 프로필렌의 단독중합체반응에 의해 제조된 결정질 폴리프로필렌 단독중합체부, 단위 A 85 내지 95 중량%, 바람직하기로는 87 내지 95 중량%, 좀더 바람직하기로는 90 내지 94 중량%, 및 프로필렌과 에틸렌의 공중합반응에 의해 제조되며 에틸렌 함량이 30 내지 60 중량%, 바람직하기로는 33 내지 60 중량%, 좀더 바람직하기로는 34 내지 55 중량%인 에틸렌-프로필렌 무질서 공중합체 부분, 단위 B 5 내지 15 중량%, 바람직하기로는 5 내지 13 중량%, 좀더 바람직하기로는 6 내지 10 중량%로 이루어진 블록 공중합체이며, 230°C와 2.16kg에서 이하 MFR로 언급되는 총 성분(a)의 용융 유속은 50 내지 500g/10분, 바람직하기로는 50 내지 90g/10분, 좀더 바람직하기로는 50 내지 80g/10분이다.

여기서, 가열하에서 더 높은 강성률/강성도를 얻을 수 있기 위해, 단위 A의 밀도는 바람직하기로는 0.9070g/cm³ 이상, 좀더 바람직하기로는 0.9080g/cm³ 이상이다.

상기 언급한 결정질 프로필렌 단독 중합반응 부분(단위 A)의 함량이 상기 기재된 범위보다 훨씬 낮으면 강성률/강성도는 불충분할 것이다. 반면, 함량이 상기 기재된 범위보다 훨씬 이상이면, 채색성과 충격강도가 좋지 않을 수 있다.

또한, 에틸렌-프로필렌 공중합체(단위 B)의 에틸렌 함량이 상기 기재된 범위보다 훨씬 낮다면, 충격강도는 불충분할 수 있다.

반면, 함량이 상기 기재된 범위 훨씬 이상이면, 내열성이 좋지 않을 수 있다.

또한, 전체 성분(a)의 MFR이 상기 기재된 범위보다 훨씬 낮으면, 사출성형 가공성이 좋지 못할 수 있다. 반면, MFR이 상기 기재된 범위 훨씬 이상이면, 충격강도가 불만족스러울 수 있다.

측정

프로필렌-에틸렌 블록 공중합체 내의 단위 B의 함량은, 끓는 크실렌 300g 내에 샘플 2g을 담고 용해하고, 용액을 실온으로 식혀서 글래스 필터를 통해 여과된 고체상을 결정화하고 건조하는 것으로 이루어진 방법에 의해 제조된 고체의 중량의 역산으로 얻어진 값이다.

에틸렌 함량은 적외선 분광 광도법 또는 그와 같은 방법으로 측정된 값이다.

MFR의 조절

총 성분(a), 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체의 MFR은 우수한 물리적 성질 균형과 사출성형 가공성을 제공하기 위해, 바람직하기로는 50 내지 90g/10분, 특히 50 내지 80g/10분의 범위이다.

프로필렌-에틸렌 블록 공중합체의 MFR은 대개는 중합반응의 온도와 압력 등의 다양한 중합반응 조건의 조절을 통해 조절된다. MFR 수치가 조절된 블록 공중합체를 제공하는 다른 방법은 중합체를 다양한 과산화물로 처리하는 것으로 이루어진 방법을 포함한다. 이 방법으로 처리된 중합체는 본 발명의 수지 조성물로 사용하기에 대개는 부적합할 수 있지만, 이렇게 처리된 블록 공중합체는 적은 양으로 조성물에 포함될 수 있어서 본 발명의 효과는 전혀 방해받지 않을 것이다.

또한, MFR은 230°C, 2.16kg 하중하에서 JIS-K7210에 따라 측정된다.

(b) 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체의 제조

성분(a)로서 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체는 슬러리 중합반응, 고도의 입체조절 촉매의 존재에서 기체상 중합반응 또는 액상 벌크 중합반응에 의해 제조되며, 채색성 또는 비용을 고려하여 기체상 중합반응에 의해 바람직하게 제조된다. 또한, 중합반응 방법으로서, 회분식 중합반응 또는 연속 중합반응 중 한가지가 사용될 수 있지만, 연속 중합반응 방법을 사용하는 것이 좀더 바람직하다.

제조된 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체의 재질의 관점에서, 우선, 프로필렌의 단독 중합반응에 의해 단위 A를 형성하고, 프로필렌과 에틸렌의 무질서 중합반응에 의해 단위 B를 형성하는 것이 바람직하다.

특히, 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체는, (i) 염화마그네슘을 사염화티탄, 유기산 할로겐화물 및 유기실리콘 화합물과 접촉시켜 형성되는 고체 성분과 (ii) 유기알루미늄 화합물을 조합한 촉매의 존재에서 프로필렌의 단독 중합반응, 이어서 중합반응의 연속으로서, 프로필렌과 에틸렌의 무질서 공중합반응에 의해 제조될 수 있다.

또한, 만일 본 발명의 효과가 심각하게 손상된다면, 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체는 코모노머(comonomer), 또는 1-부텐 또는 아세트산 비닐을 포함하는 비닐 에스테르를 함유하는 α -올레핀 등과 함께 공중합된 코모노머들을 추가로 포함할 수 있다.

(A)활석[성분 (b)]

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에서 사용되는 성분(b)로서의 활석은 평균 직경 1.5 내지 10 μ m, 바람직하게는 1.5 내지 8 μ m, 좀더 바람직하기로는 1.5 내지 6 μ m이고, 평균 종횡비는 4 이상, 바람직하기로는 5 이상, 좀더 바람직하기로는 6 이상이며, 100이하인 것이다. 상기 언급된 이외의 활석은 형성되는 프로필렌 수지 조성물의 좋지 못한 물리적 성질 균형 또는 사출 가공성 때문에 성분으로 적합하지 않다.

또한, 형성되는 프로필렌 수지 조성물의 물리적 성질 균형을 향상시키는 관점에서 실질적으로 15 μ m 이하의 총 길이를 갖는 활석을 사용하는 것이 바람직하다.

활석의 총 길이에서 실질적으로라는 용어는 대부분의 활석 입자가 상기 기재된 범위 내에 있다는 것을 의미하고, 또한 상기 기재된 이외의 몇몇 활석 입자가 본 발명의 효과를 과도하게 손상하지 않는

정도로 함유될 수 있다는 것을 의미한다.

본 발명의 요구조건을 만족하는 활석은 충격 분쇄기 또는 초미분쇄기 형태의 분쇄기로 활석 광석을 분쇄(grinding)하고, 또는 초미분쇄 또는 제트 분쇄기로 더 분쇄(milling)하고, 사이클론 또는 마이크론 분리기로 분류함으로써 제조된다. 상기 언급된 광석은 중국에서 제조된 것이 금속 불순물의 함량이 낮기 때문에 바람직하다.

이와 관련하여, 활석 100 중량부에 대해 다음 화학식 1로 표시되는 금속염 0.2 내지 3 중량부로 표면 처리된 활석이, 본 발명의 프로필렌 수지 조성물의 물리적 성질 균형 또는 사출 성형 가공성이 더 향상될 수 있기 때문에 바람직하다.

화학식 1



식에서, X는 Zn, Mg 또는 Ca이고, R은 분자량이 290 내지 500, 바람직하기로는 300 내지 450인 1가 탄화수소기이다.

상기 기재된 화학식 1로 표시되는 활석의 표면 처리에 사용되는 금속염은 특히 아연 몬타네이트, 마그네슘 몬타네이트, 칼슘 몬타네이트, 아연 비헤네이트, 마그네슘 비헤네이트, 칼슘 비헤네이트 등을 포함한다.

화학식 1로 표시되는 외의 금속염은 상기 언급된 효과는 나타내지 않으며, 따라서 표면 처리에 적합하지 않다.

상기 언급된 금속염으로 활석을 표면 처리하는 방법은, 제한되는 것은 아니지만, 미리 분쇄되고 고속 혼합기에 의해 일정량의 금속염과 분류된 활석 분말을 혼합하는 방법을 포함한다. 또한 방법은 금속염이 블렌딩되고 혼합되는 수지 조성물의 제조와 동시에 표면처리를 포함하며, 활석 분말은 본 발명의 프로필렌 수지 조성물의 혼합과 입상화 동안 전체에 2가지 성분을 첨가함으로써 처리된다.

표면 처리에 사용되는 금속염의 양은, 출발 활석 분말 100 중량부에 대해 2 내지 3 중량부의 범위로 충분하다. 만일 이 양이 0.2 중량부 미만이면, 형성된 수지 조성물의 물리적 성질 균형 또는 사출 성형 가공성이 불충분한 정도로만 향상되고, 이 양이 3 중량부를 초과하면, 내열성이 바람직하지 못하게 불충분하다.

또한, 미처리 활석 분말, 또는 2.50Mℓ/g 이하, 바람직하기로는 2.20Mℓ/g 이하, 좀 더 바람직하기로는 0.90 내지 2.20Mℓ/g의 겔보기 비부피를 제공하기 위해 압축비 1.10 이상, 바람직하게는 1.50 이상, 특히 2.00 내지 5.00으로 압축되고 공기가 차단된 상기 기재된 표면 처리된 활석 분말, 이른바 압축된 활석 또는 압축된 표면 처리된 활석을 사용할 수 있다.

압축된 활석 또는 압축된 표면 처리된 활석을 사용하는 경우에, 수지 조성물의 제조 또는 수지 조성물의 입상화시 높은 생산성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 환경 오염의 관점에서 향상을 얻을 수 있는데, 활석 분말이 압축되지 않을 경우 제조라인 근처에서 제품이 활석 분말에 의해 오염될 수 있다. 압축된 활석 또는 압축된 표면 처리된 활석의 부피가 작기 때문에 운송비가 절약될 수 있다는 다른 잇점이 얻어질 수 있다.

이와 관련하여, 겔보기 비부피가 0.90Mℓ/g 미만의 범위라면, 입상화 동안 활석 입자의 수지로의 분산성이 저하되는 경향이 있다.

압축된 활석 또는 압축된 표면 처리된 활석을 제조하는 방법은 다음을 포함하지만 제한되는 것은 아니다.

첫째로, 출발 물질로서 미처리 또는 표면 처리된 활석 분말은 감압 장치에서 조금씩 적당히 공기가 차단되고, 이어서 고정 스크류가 있는 호퍼에 주입되고, 저수준에서 제공되는 롤 콤팩터로 운반되고, 롤에서 압축되어 작은 조각이 만들어진다(여기서, 롤 콤팩터는 사이에 바람직한 빈틈이 있는 짝을 이룬 2개의 롤로 이루어져 있다).

이와 관련하여, 물 또는 다양한 화학적 결합제가 압축된 활석 입자의 접착력을 향상시키기 위해 사용될 수 있지만, 입상화 동안 활석의 수지로의 우수한 분산성을 확실하게 하기 위해 매개물은 별로 사용되지 않는다.

또한, 압축된 미처리 출발 활석이 있는 방법이 사용될 수 있고, 활석의 표면을 처리하기 위한 금속염이 입상화 하에서 성분(a) 등의 조성물의 잔여분과 블렌딩되고 혼합될 수 있다.

측정

상기 기재된 활석의 평균 입경은 레이저-광 산란입자 크기 분포 분석기, 측정 정밀도가 우수하기 때문에 바람직하기로는 모델 LA-500(Horiba Seisakusho, Japan)로 측정된 값이다.

또한, 활석의 직경, 두께 및 중량비는 현미경법에 의해 측정될 수 있다.

중량비는 평균 직경을 평균 두께로 나눔으로써 계산될 수 있다.

또한, 압축비는 다음의 식으로부터 계산된다.

$$\text{압축비} = [\text{압축전 활석의 겉보기 비부피}] / [\text{압축후 활석의 겉보기 비부피}]$$

또한, 겉보기 비부피는 JIS-K5101에서 규정된 정해진 방법에 의해 측정된 값이다.

(c) 에틸렌-1-옥텐 공중합체[성분(c)]

(a) 구조

본 발명의 프로필렌 수지 조성물을 이루는 성분(c)로서 에틸렌-1-옥텐 공중합체는, 20 내지 50 중량%, 바람직하기로는 20 내지 45 중량%, 좀 더 바람직하기로는 20 내지 40 중량%의 1-옥텐을 함유하며, 밀도는 0.86 내지 0.89g/cm³, 바람직하기로는 0.865 내지 0.885g/cm³, 좀 더 바람직하기로는 0.865 내지 0.88g/cm³이고, 파열에서 인장강도는 10MPa 이상, 바람직하기로는 12MPa 이상, 좀 더 바람직하기로는 15 내지 50MPa이다.

만일 1-옥텐의 함량이 상기 기재된 범위보다 훨씬 낮다면, 수지 조성물의 채색성과 충격 강도가 좋지 못하게 될 수 있다. 반면에, 함량이 상기 기재된 범위 훨씬 이상이라면, 내열성이 낮아질 뿐만 아니라, 중합체의 형태가 펠릿으로 거의 유지되지 않고 본 발명의 프로필렌 수지 조성물의 제조에 있어서 생산 처리가 매우 낮아진다. 따라서, 상기 명시된 이외의 1-옥텐 함량의 범위는 수지 조성물에서 사용되기 에 적합하지 않다.

또한, 밀도가 과도하게 높으면, 채색성과 충격강도가 나쁘고, 과도하게 낮으면, 조성물이 거의 펠릿화 되지 않아서, 이러한 밀도를 갖는 공중합체의 어떠한 것도 조성물에 적합하지 않다.

반면에, 파열에서 인장강도가 10MPa 미만이면, 물리적 성질 균형과 성형된 물건의 외관이 나빠서, 공중합체가 조성물에 적합하지 않다.

이와 관련하여, 55 내지 70%, 특히 57 내지 70%의 범위에서 ¹³C-NMR에 의해 측정된 에틸렌 3가 서열을 갖는 에틸렌-1-옥텐 공중합체가 채색성과 충격강도 면에서 바람직하다.

이와 유사하게, -52°C 이하, 특히 -55°C 이하의 유리전이 온도를 갖는 에틸렌-1-옥텐 공중합체가 채색성과 충격강도면에서 바람직하다. 또한, 공중합체는 바람직하기로는 충격강도와 성형된 물건의 외관의 면에서 2g/10분 이하의 범위에서 MFR(230°C, 2.16kg)을 갖는다.

측정

상기 기재된 1-옥텐의 함량은 적외선 분광 광도법 또는 ¹³C-NMR 분광 광도법에 의해 측정된 값이다. 일반적으로, 적외선 분광 광도법에 의해 얻어진 값은 ¹³C-NMR 분광 광도법에 의해 얻어진 것과 비교하여 공중합체가 더 낮은 밀도를 가짐에 따라 더 작게되는(약 10 내지 50%) 경향이 있다.

또한, 밀도는 JIS-K7112에 따라 측정된 값이다.

파열에서 인장강도는 인장 덩블(dumbbell)(게이지 마크 사이의 거리=10mm, 게이지 마크 간격=5mm)이 200°C에서 압축-성형된 성분 펠릿을 갖는 2mmt 슈트를 쳐서 빼졌을 시 파열에서의 강도이며 50mm/분(23°C에서)의 인장 속도에서 측정된다.

또한, 상기 기재된 에틸렌 3가 서열은 Nippon Gomu Kyokaishi, Vol. 60, No.1(1987)의 38페이지에 기재된 방법에 따라 ¹³C-NMR에서 시그널의 면적 강도와 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 체인내의 연속적인 6개의 메틸렌기에 의해 형성되는 구조부의 비를 계산함으로써 얻어진 값이며, 상기 기재된 유리전이 온도는 열량계의 미분 스캐닝으로 측정(20°C/분)한 값이다(이하 DSC로 언급함; 예를 들면 RDC-220, SEIKO Electric Industries, Japan).

상기 기재된 MFR은 JIS-K7210(230°C, 2.16kg)에 따라 측정된 값이다.

(b) 에틸렌-1-옥텐 공중합체의 제조

중합반응 방법

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에 사용되는 성분(c)로서의 에틸렌-1-옥텐 공중합체로서, 다양한 지글러 촉매로 제조된 것들이 또한 사용될 수 있을 지라도, 제조되는 본 발명의 프로필렌 수지 조성물의 우수한 물리적 성질 균형과 채색성 때문에, 이하 기재하는 메탈로센 촉매로 얻어지는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 다양한 중합반응 방법이 제조에 사용될 수 있다. 특히, 기체상 유동화중합법, 용액 방법, 슬러리 방법, 고압 중합반응 방법 등이 언급될 수 있다.

소량의 디시클로펜타디엔 또는 에틸리덴노보르넨 등의 디엔 성분이 공중합체에서 더 공중합될 수 있다.

중합반응 촉매

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에 사용되는 성분(c)로서의 에틸렌-1-옥텐 공중합체가 메탈로센 촉매(단일 부위 촉매)로 제조될 수 있다.

본 발명에서 사용되는 촉매와 일명 메탈로센 촉매가 알루미늄 산(alumoxane)을 함유하는데 반드시 필요하지는 않지만, 바람직한 것은 메탈로센 화합물과 알루미늄 산의 조합, 이른바 카민스키(Kaminsky) 촉매인 촉매이며, 예를 들면, 일본 특허공개공보 제19309/1983, 95292/1984, 35005/1985, 35006/1985, 35007/1985, 35008/1985, 35009/1985호, 좀 더 바람직하기로는 일본 특허공개공보 제163088/1991, 유럽 특허공개공보 제420436, 미국 특허 제5,055,428호 및 좀 더 바람직하기로는 국제 공보 제91/04257호에 기재된 것을 포함한다.

(D) 다른 보조제(임의 성분)(성분(d))

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에서, 하기 기재되는 임의의 보조제 또는 혼합 성분이 본 발명의 효과를 과도하게 손상하지 않고 또는 가공성을 더 향상시키기 위해 상기 기재된 필수 성분(a)-(c)에 첨가하여 함께 사용될 수 있다.

특히, 채색안료, 향산화제, 정전기 방지제, 난연제, 광-안정제, 핵형성제, 상기 언급된 성분(a)-(c) 이외의 다양한 수지, 다양한 고무, 다양한 충전제, 및 다양한 보조제 등의 보조 재료가 언급될 수 있다.

이들 보조제 중, 에틸렌-프로필렌 공중합체 고무, 에틸렌-1-부텐 공중합체 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 고무, 및 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체 고무 등의 다양한 고무 성분의 혼합이 충격 강도, 성형된 물건의 외관, 채색성, 몰드로의 부드러운 충전, 몰드 개방 및 비-몰딩을 포함하여 본 발명의 수지 조성물의 사출성형 효율의 향상에 효과적이다. 또한, 방해가 되는 아민 안정제의 혼합이 내후성과 내구성에 효과적이다.

특히, 다음의 지방질 아미드 또는 이들의 유도체가 상기 기재된 성분(d)중 특히 바람직한 것이다.

이러한 지방질 아미드 또는 이들의 유도체는 3 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 지방질 아미드를 포함한다. 특히, 스테아릴아미드, 올레일아미드, 에루실아미드, 로릴아미드, 비헤닐아미드, 에틸렌비스스테아릴아미드 등이 언급될 수 있다.

이들 첨가제가 첨가된 수지 조성물은 사출성형에서 성형된 제품의 부드러운 충전, 몰드 개방 및 비-몰딩 등의 우수한 성형성을 나타낸다.

(2) 혼합비

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에 혼입되는 성분(a)-(c)와 임의로 성분(d)는 다음의 양으로 성분(a)의 100 중량부를 기초로 혼입된다.

성분(b) : 활석

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에 혼입되는 성분(b)로서의 활석은 성분(a) 100 중량부에 대해 10 내지 60 중량부, 바람직하기로는 10 내지 50 중량부, 좀 더 바람직하기로는 10 내지 40 중량부의 혼합비로 혼입된다.

만일 혼합비가 상기 기재된 범위 미만이면, 내열성이 나쁘고, 상기 기재된 범위를 초과하면 충격강도, 사출 성형 가공성으로서의 유동성, 및 성형물의 외관이 좋지 못하여 이러한 혼합비는 실리적이 못하다.

성분(c) : 에틸렌-1-옥텐 공중합체

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에 혼입되는 성분(c)로서의 에틸렌-1-옥텐 공중합체는 성분(a) 100 중량부에 대해 10 내지 60 중량부, 바람직하기로는 15 내지 55 중량부, 좀 더 바람직하기로는 20 내지 50 중량부의 혼합비로 혼입된다.

만일 혼합비가 상기 기재된 범위 미만이면, 충격강도와 채색성이 나쁘고, 상기 기재된 범위를 초과하면

내열성과, 사출 성형 가공성, 특히 성형물의 외관이 좋지 못하여 이러한 혼합비는 실리적이 못하다.

성분 (d) : 다른 혼합 성분(임의 성분)

본 발명의 프로필렌 수지 조성물에 혼입되는 성분(d)로서의 지방질 아미드 또는 이들의 유도체는 성분(a) 100 중량부에 대해 0.1 내지 1 중량부, 바람직하기로는 0.2 내지 0.8 중량부, 좀 더 바람직하기로는 0.2 내지 0.5 중량부의 혼합비로 혼입된다.

만일 혼합비가 상기 기재된 범위 미만이면, 성형물의 외관과 성형성이 나빠지는 경향이 있고, 상기 기재된 범위를 초과하면 내열성과 채색성이 좋지 못하여 혼합비는 바람직하게는 상기 기재된 범위 이내에 있어야 한다.

(3) 프로필렌 수지 조성물의 제조

(A) 혼합과 입상화

성분 (a)-(c), 및 임의로 성분(d)는 상기 기재된 혼합비로, 단축 압출기, 이축 압출기, 반바리 혼합기, 롤 혼합기, 브라벤더-플라스토프래프, 또는 혼합용 혼합기 등의 통상의 혼합기로 혼입되고 입상화되어 본 발명의 프로필렌 수지 조성물이 제조된다.

이 경우에, 성분을 우수하게 분산시켜주는 혼합 및 입상화 방법을 선택하는 것이 바람직하며, 따라서 이축 압출기가 혼합과 입상화를 위해 바람직하게 사용된다. 혼합과 입상화의 경우에, 성분 (a)-(c), 및 임의로 성분 (d)가 동시에 혼합될 수 있고, 또는 조성물의 작업성을 향상시키기 위해, 성분 (a)-(c), 및 임의로 성분 (d)가 부분으로 나누어지고, 성분 (a)와 (b)의 일부 또는 전체가, 성분 (a)-(d)의 잔여부가 혼합되고 입상화되기 전에 먼저 혼합되거나, 또는 성분 모두가 마스터 배치 방식으로 혼합될 수 있다.

(B) 프로필렌 수지 조성물의 성형

이렇게 얻어진 프로필렌 수지 조성물은 사출 성형(기체 사출성형을 포함하여) 또는 사출 압축 성형(프레스 사출)에 의해 다양한 성형물로 성형될 수 있다.

[III] 용도

이렇게 얻어진 본 발명의 프로필렌 수지 조성물은 대개는 트리클로로에탄인, 탈지 제제로 탈지 처리할 필요가 없이 우수한 채색성을 유지하며, 높은 물리적 성질 균형(내열성과 저온에서의 충격강도)과 좀더 우수한 사출 성형 가공성(특히, 우수한 유동성과 몰드 처리 능력 및 흐름 표시를 거의 발생시키지 않는 몰드 제품의 좋은 외관)을 나타내어, 범퍼, 기계 패널, 또는 장식물 등의 자동차 부품을 포함하여 다양한 산업 제품 또는 이들의 부품, 또는 텔레비전 케이스 등의 가정용 전기기구의 부품을 위한 성형 재료에 있어 만족할 만한 성능을 갖는다.

실시에

본 발명의 프로필렌 수지 조성물은 실시예와 비교예를 참조하여 하기에 상세히 추가로 설명되지만, 본 발명이 이들 비교예와 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[1] 출발 물질

본 명세서에서 출발 물질은 하기에 나타내었다.

(1) 산화방지제가 혼입된 펠릿의 형태인 성분(a)는 각각 다음과 같은 것에서 선택된다;

a-1 : 0.9092g/cm³의 밀도를 갖는 단위 A 93중량% 및 45중량%의 에틸렌 함량을 갖는 단위 B 7중량%를 포함한 기체상 중합반응에 의해 제조되고, 70g/10분의 전체 성분(a)의 중합 MFR을 갖는 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체;

a-2 : 0.9088g/cm³의 밀도를 갖는 단위 A 90중량% 및 55중량%의 에틸렌 함량을 갖는 단위 B 10중량%를 포함한 기체상 중합반응에 의해 제조되고, 5g/10분의 전체 성분(a)의 중합 MFR을 갖고, 여기서 MFR은 1,3-비스(터셔리-부틸페록시이소프로필)벤젠으로 45g/10분으로 조절되는 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체.

(2) 성분(b)는 다음에서 선택된다.

b-1 : 전체 길이 15μm 이하, 평균 입경 5.7μm 및 평균 중형비 6을 갖는 실질적인 활석;

b-2 : 전체 길이 15μm 이하, 평균 입경 4.5μm 및 평균 중형비 6을 갖는 실질적인 활석이고, 여기서 표면은 성분(b)의 100중량부에 대해 아연 비헤네이트 1.2중량부로 처리된다;

b-3 : 2.5의 압축비에서 상기 설명된 성분(b-2)의 압축 공기차단에 의해 제조된 1.7M₂/g의 겉보기 비부

피를 갖는 압축된 표면-처리된 활석;

b-4 : 평균 입경 11.5 μ m, 및 평균 중형비 5를 갖는 미처리된 활석;

b-5 : 성분(b-4) 100중량부에 대해 스테아린산 마그네슘 1.5중량부로 상기 설명된 성분(b-4)의 표면 처리에 의해 제조된 활석.

(3) 펠릿의 형태인 성분(c)는 다음과 같은 것에서 선택된다;

c-1 : 1-옥텐(적외선 분광기로 결정된)을 25.5중량% 포함한 메탈로센 촉매의 존재하에 용액중합반응 방법으로 제조되고, 밀도가 0.871g/cm³이고 파열에서 인장강도가 18.5 MPa인 에틸렌-1-옥텐 공중합체(이와 관련하여, 에틸렌 3가 서열이 64%이고, 유리전이 온도가 -57.8°C이고, MFR은 1.0g/10분이다);

c-2 : 1-옥텐(적외선 분광기로 결정된)을 22.2중량% 포함한 메탈로센 촉매의 존재하에서 용액 중합 방법에 의해 제조되고, 밀도가 0.870g/cm³이고 파열에서 인장강도가 6.8MPa인 에틸렌-1-옥텐 공중합체;

c-3 : 프로필렌(적외선 분광기로 결정된)을 26.5중량% 포함한 메탈로센 촉매의 존재하에서 용액 중합 방법에 의해 제조되고, 밀도가 0.861g/cm³이고 파열에서 인장강도가 1.8MPa인 에틸렌-1-옥텐 공중합체.

(4) 성분(d)는 다음에서 선택된다;

d-1 : 에루실아미드 및

d-2 : 올레일아미드.

[II] 평가 방법

평가는 하기에 방법에 의해 실시하였다.

[물리적 성질 균형]

< 열변형 온도 : 내열성 >

이것은 JIS-K7207에 따라 사출성형 테스트 시편을 가지고 측정하였다(아닐링 = 100°C, 30분).

< 닥트 충격 강도 >

하기에 기재된 이들의 외관의 판단을 위해 성형된 시트에서 절단된 120×100mm의 테스트 시편에 2.5m의 높이에서 20mm의 직경과 3kg의 하중을 갖는 닥트를 떨어뜨려 충격 흡수 에너지를 측정하였다. 측정온도는 -30°C였다.

[사출 성형 가공성]

< 성형성 >

상자(170×100×50×2mm, 핀 포인트 게이트)를 형성하기 위해 사용되는 것은 스크루 직렬 유형 사출 성형기이고, 몰드의 충전 특성 또는 개방 상태는 다음과 같은 기준을 기초로 하여 판단하고 평가하였다.

이 경우 성형 조건은 230°C의 성형 온도, 800kg/cm²의 사출압력, 및 40°C의 몰드 냉각 온도로 이루어진다.

◎ : 충전에 부드럽게 되고, 형성된 상자의 몰드 개방 및 비-몰딩에 문제가 없고, 성형하기 쉽다.

○ : 충전에 문제가 없고, 형성된 상자의 몰드 개방 및 비-몰딩이 약간 어렵다.

× : 충전에 거의 문제가 없지만 형성된 상자의 몰드 개방 및 비-몰딩이 어렵고, 성형이 어렵다.

< 외관 >

시트(350×100×2mm, 피어 엠보스, 핀 포인트 게이트)를 형성하기 위해 사용되는 것은 스크루 직렬 유형 사출 성형기이고, 표면상에 흐름 표시(물결 흐름 패턴)의 존재와 두드러짐을 맨눈으로 관찰하고, 다음의 기준을 기본으로 평가하였다.

이 경우 성형 조건은 230°C의 성형 온도, 600kg/cm²의 사출압력, 및 40°C의 몰드 냉각 온도로 이루어진다.

◎ : 흐름 표시가 없거나 또는 약간만 있어 실제 사용할 때 매우 좋다.

○ : 몇몇의 흐름 표시가 있지만 실제 사용할 때 문제가 없다.

△ : 일부분에 남아있는 두드러진 흐름 표시가 실제 사용할 때 문제가 된다.

× : 표면 전체에 걸쳐 흐름 표시의 발생과 표면 전체에 하얀 분말의 형성으로 실제사용이 불가능

하다.

[채색성]

< 프라이머 및 페인트 >

멜라민 알키드 페인트와 멜라민 알키드 페인트를 위한 프라이머를 사용하였다.

< 페인팅 방법 >

예비처리 없이 성형된 판을 프라이머를 갖는 스프레이건으로 우선 약 30 μ m의 두께로 코팅하고, 이어서 프라이머를 굽고, 이어서 페인트로 30 μ m의 두께로 코팅하였다.

< 굽는 처리 조건 >

140°C의 온도에서 30분간 한다. 페인팅 후, 생성품을 실온에서 48시간 방치시켰다.

< 박피 강도 테스트 >

구워진후 코팅된 테스트 시편의 표면을 간격 10mm로 단일-에지된 블레이드로 절단하고, 절단(10mm 폭)에 의해 측면에 위치된 코팅의 끝자락을 인장강도 테스터기로 잡아당겨 빅리 로드를 읽었다. 로드가 커질수록 더욱 우수한 코팅의 내구성을 갖는 것이다.

[III] 실험 실시예

실시에 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5

성분(a) 내지 (d)을 표 1에 나타난 비율로 취하고, 텀블러 혼합기에서 함께 혼합하였다.

이어서, 혼합물을 고속 이축 압출기(KOBE SEIKO K.K.; KCM)로 사출 성형 가공성을 평가하기 위해 사출성 형기에 주입할 수 있는 필렛을 얻기 위해, 그리고 물리적 성질과 코팅 특성을 평가하기 위해 테스트 시편을 제조하기 위해 반죽하고, 입상화하였다.

평가 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6에서 나타난 수치 조성물 모두는 우수한 물리적 특성 균형, 사출 성형 가공성 및 채색성을 나타내었다.

반면, 비교예 1 내지 5에서 보여준 조성물을 좋지 못한 성질 균형을 나타냈다.

[표 1]

항목 번호		프로필렌 수지 조성물								
		성분 (a)		성분 (b)		성분 (c)		성분 (d)		
		블록 공중합체		활석		에틸렌- α -올레핀 공중합체		지방질 아미드 유도체		
		유형	중량부	유형	중량부	유형	중량부	유형	중량부	
실 시 예	1	a-1	100	b-1	28	c-1	45	-	-	
	2	a-1	100	b-2	28	c-1	45	-	-	
	3	a-1	100	b-2	14	c-1	29	-	-	
	4	a-1	100	b-3	28	c-1	45	-	-	
	5	a-1	100	b-2	28	c-1	45	d-1	0.3	
	6	a-1	100	b-2	14	c-1	29	d-2	0.3	
비 교 예	1	a-2	100	b-1	28	c-1	45	-	-	
	2	a-1	100	b-4	28	c-1	45	-	-	
	3	a-1	100	b-1	28	c-2	45	-	-	
	4	a-1	100	b-1	28	c-3	45	-	-	
	5	a-1	100	b-5	28	c-1	45	-	-	

[표 2]

항목 번호	평가				
	물리적 성질 균형		사출성형 가공성		채색성
	열변형 온도 (°C)	-30°C다트 충격강도(J)	성형성	외관(흐름 표시, 등)	박피강도 (g/cm)

실시 예	1	116	7.0	○	○	1,010
	2	119	8.7	○	○	1,170
	3	118	9.1	○	●	1,080
	4	118	8.9	○	○	1,200
	5	118	9.0	●	●	1,210
	6	118	9.5	●	●	1,050
비교 예	1	113	6.5	×	×	970
	2	110	3.9	○	×	830
	3	115	5.5	×	△	1,030
	4	112	4.1	○	△	610
	5	115	7.5	○	×	890
					표면에 하얀 분말이 나타남	

발명의 효과

본 발명의 프로필렌 수지 조성물은 트리클로로에탄으로의 탈지처리를 필요로하지 않고 고수준의 채색성, 높은 물리적 성질 균형(내열성과 저온에서의 충격 강도) 및 좀 더 우수한 사출성형 가공성(특히, 우수한 유동성과 몰드 처리능력 및 흐름 표시를 거의 발생시키지 않는 몰드 제품의 좋은 외관)을 가지므로, 본 발명의 프로필렌 수지 조성물은 범퍼 등의 자동차 부품을 포함하여 다양한 산업 제품 또는 이들의 부품을 형성하기 위한 매우 중요한 재료의 그룹을 형성한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

결정질 폴리프로필렌 단독중합체 부분(단위 A) 85 내지 95 중량%, 30 내지 60 중량%의 에틸렌 함량을 갖는 에틸렌-프로필렌 무질서 공중합체 부분(단위 B) 5 내지 15 중량%로 이루어진 프로필렌-에틸렌 블록 공중합체인 성분(a) 100 중량부(총 성분(a)의 용융 유속은 50 내지 500g/10분 이다);

평균 입경이 1.5 내지 10 μ m이고 평균 중형비가 4이상인 활석인 성분(b) 10 내지 60 중량부; 및

20 내지 50 중량% 1-옥텐 단위를 함유하는 에틸렌-1-옥텐 공중합체이며, 밀도가 0.86 내지 0.89g/cm³이고 파열에서 인장강도가 10MPa 이상인 성분(c) 10 내지 60 중량부로 이루어진 프로필렌 수지 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, 결정질 폴리프로필렌 단독중합체 부분(단위 A)의 밀도가 0.9070g/cm³ 이상인 프로필렌 수지 조성물.

청구항-3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 성분 (b)가 성분 (b) 100 중량부에 대해 화학식 1로 표시되는 금속염 0.2 내지 3 중량부로 표면 처리된 활석인 프로필렌 수지 조성물.

화학식 1



상기에서, X는 Zn, Mg 또는 Ca이고, R은 분자량이 290 내지 500인 1가 탄화수소기이다.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항중 어느 하나의 항에 있어서, 성분 (b)가 2.50M ρ /g 이하의 겔보기 비부피를 제공하기 위해 압축비 1.10 이상으로 압축되어 공기가 차단된 활석 분말인 프로필렌 수지 조성물.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 조성물이 성분(a) 100 중량부에 대해 0.1 내지 1 중량부의 비율로 성분 (d)로서 지방질 아마이드 화합물을 추가로 함유하는 프로필렌 수지 조성물.